

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60242

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F 1

C 0 1 G 51/00

C 0 1 G 51/00

C

C 2 2 C 45/04

C 2 2 C 45/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-225526

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月8日

(71) 出願人 390005681

伊勢化学工業株式会社

東京都中央区日本橋小舟町13番3号

(72) 発明者 山田 亮治

千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工業株式会社内

(72) 発明者 紺野 徹

千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤吉 繁 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アモルファスコバルト化合物

(57) 【要約】

【課題】 新規なアモルファスコバルト化合物の提供。

【解決手段】 乾燥重量当りのコバルト含有量が 6.4 ± 1.5 重量%であって実質的に HCoO_2 の組成式で表現され、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折において、 $2\theta = 15 \sim 90$ 度の範囲で観察される最大強度を有する回折ピークの半値幅が 0.95 度より大きいアモルファスコバルト化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乾燥重量当りのコバルト含有量が 6.4 ± 1.5 重量%であって実質的に HCoO_2 の組成式で表現され、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折において、 $2\theta = 15 \sim 90$ 度の範囲で観察される最大強度を有する回折ピークの半値幅が 0.95 度より大きいことを特徴とする、アモルファスコバルト化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアモルファスコバルト化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】コバルト化合物、特にコバルト酸化物や水酸化物は、触媒、電極活物質、磁性体、釉薬等に、直接及び／又はこれら製品のコバルト源として広く利用されている。かかるコバルト化合物としては、 CoO 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH あるいは $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

【0003】 CoO は、 CoCO_3 や $\text{Co}(\text{OH})_2$ 等を酸素を遮断して焼成することにより、又、 Co_3O_4 は酸素存在下で焼成することにより、製造できる[J. Mater. Sci. 11, 2267 (1976)]。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は、硫酸コバルトの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより製造できる。 CoOOH は $\text{Co}(\text{OH})_2$ を酸素存在下、 100°C 前後で熱処理することにより製造できる[J. Mater. Sci. 9, 772 (1974)]。

【0004】これら従来から知られていたコバルト化合物は、常温では結晶であり、アモルファスなコバルト化合物は、これまでは知られていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アモルファスコバルト化合物の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、乾燥重量当りのコバルト含有量が 6.4 ± 1.5 重量%であって実質的に HCoO_2 の組成式で表現され、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折において、 $2\theta = 15 \sim 90$ 度の範囲で観察される最大強度を有する回折ピークの半値幅が 0.95 度より大きいことを特徴とする、アモルファスコバルト化合物を提供する。

【0007】本発明者は、3価コバルトイオンを有する溶液から対イオン及び溶媒等を除去することにより、アモルファスなコバルト化合物を製造できることを見いだした。かかる本発明のアモルファスコバルト化合物は、乾燥重量当りのコバルト含有量が 6.4 ± 1.5 重量%であり、熱分解により生成する水分が 9.7 ± 0.5 重量%であることから、実質的に HCoO_2 の組成式で表現されるものと判断された。その構造式は CoOOH であるオキシ水酸化コバルトであろうと考えられる。オキシ

水酸化コバルトは、 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と表現される酸化コバルト(III)であると見ることも可能である。

【0008】本発明のアモルファスコバルト化合物は、そのX線回折図に明確な回折ピークを持たない点に最大の特徴がある。図1は本発明のアモルファスコバルト化合物の典型的なX線回折図である。図1はバックグラウンドを除去し、加重平均法による平滑化と $\text{K}\alpha_2$ 除去の操作を施してある。測定は線源に $\text{CuK}\alpha$ を用い、 40 kV の 100 mA 、発散スリット1度、散乱スリット1度、受光スリット 0.15 mm 、スキャンスピード2度/分、スキャンステップ 0.02 度、走査範囲 $2\theta = 15.0 \sim 90.0$ 度に設定し、行った。

【0009】図1より本発明のアモルファスコバルト化合物は、明確な結晶を持たないものであることがわかる。 36.7 度付近のブロードなピークは立方晶系 Co_3O_4 の(311)面に相当する回折ピークとも見られる。しかしながら、 Co_3O_4 に明確な 38.5 度付近と 55.6 度付近の回折ピークが全く見られないことから、本発明のアモルファスコバルト化合物が Co_3O_4 である、あるいはその大部分が Co_3O_4 である、とは見られない。

【0010】図1にはまた、その相対強度とピーク位置をリファレンスデータと共に示した。組成式から予想される CoOOH の斜方晶系、六方晶系、及び $\text{CoO}(\text{OH})$ の六方晶系それぞれともに、本発明のアモルファスコバルト化合物とは一致しない。従って、本発明のアモルファスコバルト化合物は、従来知られていなかったもので、新規なアモルファス CoOOH であると見られる。次に、本発明の実施例を示すが、本発明のアモルファスコバルト化合物の調製は、以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0011】

【実施例】コバルト濃度 60 g/リットル の硫酸コバルト水溶液に、 10 容量%のジ-2-エチルヘキシルフォスフェートと 5 容量%のイソトリデカノールを含有するケロシン溶液を加え、混合攪拌した後静置して分離させた。このケロシン溶液を抜き出して湯で2回洗浄後、強アンモニア性炭酸アンモニウム水溶液を加えて混合攪拌し、静置した。次にこの分離した水相を抜き取り、酸素ガスを通して1時間バブリングした後、過酸化水素水を加えて攪拌し、2価コバルトを3価コバルトに酸化させた。

【0012】かかる3価コバルトのアンモニア性溶液に、 30 容量%の2-ヒドロキシ-5-メーノニルアセトフェノンオキシムと 15 容量%のイソトリデカノールを含有するケロシン溶液を加え、混合攪拌した後静置し、分離させた。続いてこの水相を抜き取り、水蒸気を通してバブリングしながら 100°C にて1時間加熱したところ、黒色の沈殿物が得られた。

【0013】かかる沈殿物を 60°C の減圧下で15時間

3

乾燥したのち、そのX線回折を測定した結果を図2に示す。測定は、CuK α を線源に、40kVの100mA、発散スリット1度、散乱スリット1度、受光スリット0.15mm、スキャンスピード2度/分、スキャンステップ0.02度、走査範囲 $2\theta=15.0\sim90.0$ 度の条件で行った。図2より、このものはほとんど結晶性を持たないものであることがわかる。また最大強度を有する37度付近の回折ピークの半値幅は、1.8度と見積られた。

【0014】この沈殿物の乾燥重量当りのコバルト含有量は測定の結果、64.3重量%であり、Nishinara [J. Inorg. Nucl. Chem. 353, 174 (1967)] の方法で測定した3価コバルトの含有量は64.0重量%であった。さらに熱分解に伴い生成する水は9.77重量%であった。その他、酸素以外の成分として測定された中で最大のものは炭素の高々0.1重量%であり、これら他の成分は不純であると判断した。よって、本発明の沈殿物は、100g当り、Coを64.3gすなわち1.1グラム当量、Hを1.1gすなわち1.1グラム当量、酸素を34.6gすなわち2.2グラム当量含有するもので、その組成式はHCoO $_2$ であると見れる。

4

【0015】さらに、3価コバルト以外のコバルト成分を2価コバルトであると見ると、本発明の沈殿物は、アモルファスCoOOHを98.1モル%、Co(OH) $_2$ を1.3モル%、Co $_3$ O $_4$ を0.6モル%含有したアモルファスコバルト化合物と判断された。

【0016】

【発明の効果】本発明のアモルファスコバルト化合物は、種々のコバルト含有化合物のコバルト源として有効である。特に本発明のアモルファスコバルト化合物の強固に確定した構造を持たない特徴は、コバルト含有化合物製品にその望ましい構造を容易に付与できる効果を有する点で好ましい。かかる効果は触媒やリチウム複合酸化物のコバルト源としての用途等、結晶系のみならず粒子形態、表面特性等がその性能発現に大きな影響を及ぼす用途にあっては、特に有効であり、好ましく用いられる。

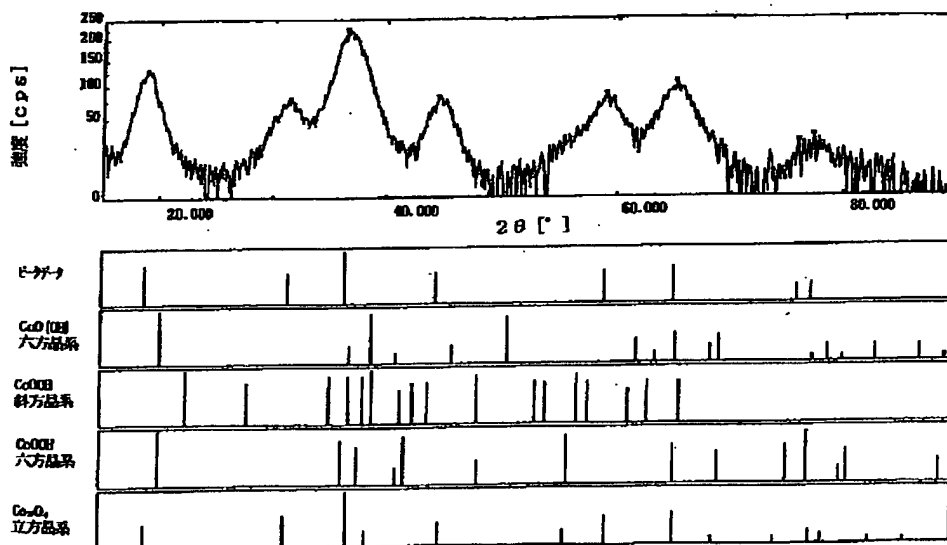
【0017】

【図面の簡単な説明】

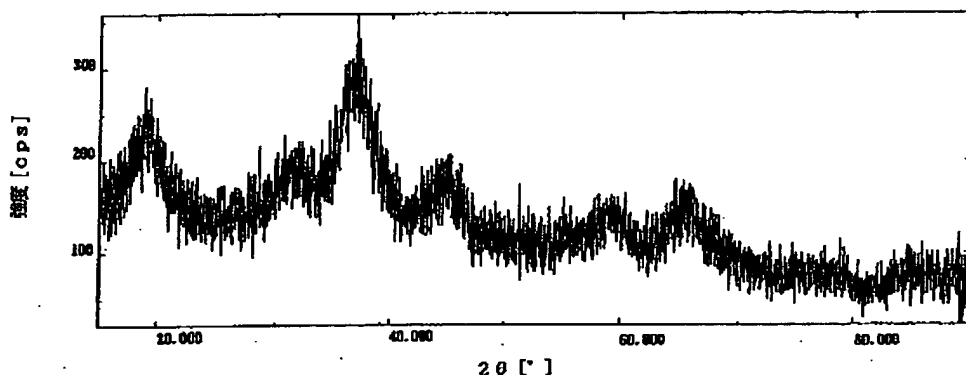
【図1】本発明のアモルファスコバルト化合物の典型的なX線回折図。

【図2】本発明の実施例で製造したアモルファスコバルト化合物のX線回折図。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成10年6月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明者は、3価コバルトイオンを有する溶液から対イオン及び溶媒等を除去することにより、アモルファスなコバルト化合物を製造できることを見いだした。かかる本発明のアモルファスコバルト化合物は、乾燥重量当りのコバルト含有量が 64 ± 1.5 重量%で、含有されるコバルトの少なくとも85%は3価のコバルトであり、熱分解により生成する水分が 9.7 ± 0.5 重量%であることから、実質的に HCoO_2 の組成式で表現されるものと判断された。その構造式は CoOOH であるオキシ水酸化コバルトであろうと考えられる。オキシ水酸化コバルトは、 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と表現される酸化コバルト(III)であると見ることも可能である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】本発明のアモルファスコバルト化合物は、そのX線回折図に明確な回折ピークを持たない点に最大

の特徴がある。図1は本発明のアモルファスコバルト化合物の典型的なX線回折図である。図1はバックグラウンドを除去し、加重平均法による平滑化と $\text{K}\alpha_2$ 除去の操作を施してある。測定は線源に $\text{CuK}\alpha$ を用い、40 kVの100mA、発散スリット1度、散乱スリット1度、受光スリット0.15mm、スキャンスピード2度/分、スキャンステップ0.02度、走査範囲 $2\theta = 15.0 \sim 90.0$ 度に設定し、行った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】この沈殿物の乾燥重量当りのコバルト含有量は測定の結果、64.3重量%であり、Nishinara [J. Inorg. Nucl. Chem. 353, 174 (1967)]の方法で測定した3価コバルトの含有量は64.0重量%であった。さらに熱分解に伴い生成する水は9.77重量%であった。その他、酸素以外の成分として測定された中で最大のものは炭素の高々0.1重量%であり、これら他の成分は不純物であると判断した。よって、本発明の沈殿物は、100g当り、Coを64.3gすなわち1.1グラム当量、Hを1.1gすなわち1.1グラム当量、酸素を34.6gすなわち2.2グラム当量含有するもので、その組成式は HCoO_2 であると見れる。